

パラ アゾキシ アニソールの固相高温相の研究

著者	鈴木 康
号	851
発行年	1981
URL	http://hdl.handle.net/10097/9587

氏 名	すず 鈴 木 やし 康
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 56 年 10 月 14 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 金 属 材 料 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	パ ラ ア ズ キ シ ア ニ ソ ー ル の 固 相 高 温 相 の 研 究
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 井 垣 謙 三
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 井 垣 謙 三 東 北 大 学 教 授 末 高 治 東 北 大 学 教 授 鈴 木 謙 爾 東 北 大 学 教 授 広 川 吉 之 助

論 文 内 容 要 旨

パ ラ ア ズ キ シ ア ニ ソ ー ル (以 後 P. A. A. と 略 記 す る。) は 1900 年 代 の 初 頭 に 合 成 さ れ て 以 来 , ネ マ チ ッ ク 液 晶 相 を 示 す 標 準 的 な 液 晶 物 質 と し て 研 究 さ れ て き た。

P. A. A. は , 加 熱 時 に も 冷 却 時 に も 同 一 の 相 が 可 逆 的 に 出 現 す る 互 変 性 液 晶 物 質 と し て 広 く 紹 介 さ れ て い る が , こ の 見 解 に は 古 く か ら 異 論 が 提 出 さ れ て お り , 室 温 で 安 定 で , 117℃ に 融 解 点 を 有 す る 固 相 (以 後 低 温 相 と 呼 ぶ。) 以 外 に , 液 晶 相 か ら の 冷 却 過 程 に の み 観 察 さ れ る , 低 温 相 と は 別 個 の 相 (以 後 高 温 相 と 総 称 す る。) の 存 在 が 指 摘 さ れ て い た。 し か し , 報 告 毎 に , そ れ ら の 融 解 温 度 , 光 学 的 特 徴 , 低 温 相 へ の 転 移 温 度 , 高 温 相 相 互 間 の 相 転 移 の 有 無 等 に つ い て の 記 述 に 混 乱 が 見 ら れ , 高 温 相 の 定 量 的 な 認 識 が 不 十 分 な 状 況 に あ っ た。

本 論 文 は , 熱 分 析 , 偏 光 顕 微 鏡 観 察 , X 線 回 折 実 験 を 通 じ , 高 温 相 の 安 定 保 持 に 有 効 な 因 子 の 解 明 , 高 温 相 の 光 学 的 識 別 法 の 確 立 , 高 温 相 相 互 間 の 定 量 的 差 異 の 確 認 , P. A. A. に お け る 正 確 な 相 関 係 図 の 作 成 を 目 的 と し た。 ま た 研 究 を 進 め る に あ た り , 試 料 に 与 え る 熱 履 歴 を 一 定 に し た 上 で 高 温 相 を 再 現 性 よ く 作 成 す る 条 件 , 高 温 相 作 成 時 に 影 響 を 与 え る 液 晶 相 の 分 子 配 向 の 迅 速 測定 法 お よ び , 試 料 が 容 器 壁 に 残 す 固 相 の 影 響 の 評 価 な ど 従 来 の 報 告 で は 不 明 確 で あ っ た 点 の 定 量 化 に 特 に 留 意 し た。

本 論 文 は 全 編 5 章 よ り な る。 第 1 章 は 緒 論 で あ り , 従 来 の P. A. A. に 関 す る 研 究 結 果 お よ び 問

題点について述べ、本研究の意義を明らかにし、かつ研究目的を具体的に示したものである。

第2章はP. A. A. の合成法と熱分析実験結果と、それに対する考察を述べたものである。

試料はVorländerの方法により合成し、エタノールを溶媒とした再結晶法により精製したものをを用いた。

熱分析測定はPerkin-Elmer社製の示差走査熱量計DSC 1-B型、および自作の示差熱分析装置を併用して行い、前者は主として熱量測定時に、また後者は各種転移温度測定に使用した。容器は直径6 mmの円筒状アルミニウム製のものと、同容器内部をテフロンで被覆したものの二種類を用い、試料と容器壁における接触条件を大きく変化させることにした。

試料は再結晶0～5回までの6種類を用い、純度の系統的変化に対する各種転移温度、すなわち室温からの昇温過程および等方的液体温度領域からの降温過程における低温相、高温相、液晶相および等方的液体相間の転移温度、吸発熱量および吸発熱ピークの形等を調べた。

本章において明らかになった点として、以下のことがあげられる。すなわち（イ）低温相と高温相は熱分析において、融解温度および融解に伴う吸熱量により明確に識別された。低温相および高温相の融解温度、融解熱はそれぞれ117.4℃、28 cal/gおよび103.1℃、23 cal/gであった。（ロ）高温相の出現状況はその試料容器壁に大きく依存する。このことは、高温相がその直上の相である液晶相の影響を受けていることを示した。（ハ）高温相の安定保持に有効な因子として、試料純度の高いこと、および高温相融解点直下に長時間保持することがあげられる。これらの因子は低温相への転移温度を顕著に低下させ、特定の相についての各種の測定を可能とした。（ニ）高温相から低温相への転移に際しての発熱ピークを解析することにより、従来報告されていたP. A. A.の相関係には修正すべき点が存在することが明らかになった。この点は更に偏光顕微鏡下の直接観察により追求、確認することにした。また（ロ）との関連から、液晶相分子の容器壁に対する配向の評価が必須の条件であることが判明した。

第3章は高温相の偏光像観察について述べたものである。この章の目的は、偏光顕微鏡下における高温相の直接確認、凝固前後における分子配向の相互関連性の解明および前章における熱分析測定結果との対比を通じての相関係図の修正の3点である。

本章において使用したセルは硬質ガラスを二枚使用した平行サンドイッチ型セルで、セル表面は重クロム酸混液で洗滌後、36N硫酸処理もしくは一方向摩擦処理を施し、液晶相分子がガラス基板に対しても垂直もしくは平行配向する様な実験条件を設定した。

液晶相の複屈折をChatelainの方法により各温度についてあらかじめ測定しておき、一方ベレック式コンペンセーターを用いてセルのレターデーションを測定し、光学的に一軸性物質の屈折率曲面を考慮することにより、セル内の分子配向を±5度の精度で決定した。

液晶相の分子長軸方向がセル壁に対して垂直配向するセル（以後A型セルと呼ぶ。）と平行配向するセル（以後B型セルと呼ぶ。）中に形成された高温相多結晶から部分融解と凝固をくり返して作成した粗大晶について、自在回転ステージを用いてオルソスコープ、コノスコープ観察を

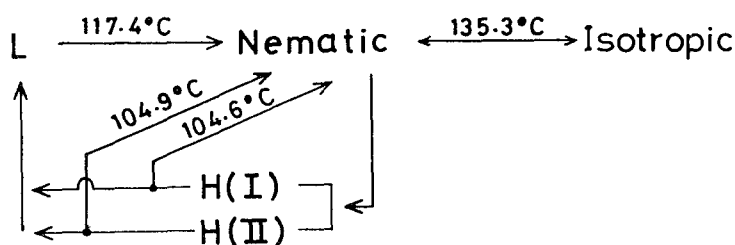
行い、消光位、光学軸方向の示す色彩、コノスコープ像におけるアイソジャイヤーの動きに着目して高温相を分類した。A型およびB型セル内に生じた、光学的に二軸性を示す結晶が互いに同じものであることは、 $\phi = 25 \mu\text{m}$ のアルメルクロメル熱電対を直接試料内にうめ込み、融解温度を比較する方法により判定した。

本章において明らかになった点は以下の如くである。(イ) P. A. A.の高温相としては、光学的に一軸性を示す相(以後 H (I) 相と呼ぶ。)と二軸性を示す相(以後 H (II) 相と呼ぶ。)の2種類が確認された。この実験中A型セル中にはH (II) 相のみが、またB型セル中にはH (I) 相およびH (II) 相の両相が観察されたが、このことはセル中に形成されるH (I) 相とH (II) 相の存在比は、液晶相の分子配向に影響されていることを示すものである。

A型セルおよびB型セル内に生じたH (II) 相およびH (I) 相の融解温度測定により、H (II) 相、H (I) 相の融解温度は精度 ± 0.1 度以内で 104.9°C 、 104.6°C と決定された。また各相毎に融解点近傍におけるくり返し加熱冷却過程の中での偏光像観察を通じ、従来の報告にある現象、すなわち 103°C 以外の 113°C に融解点を有する固相の存在、融解点近傍における固相 \rightarrow 液晶相および固相 \rightarrow 固相の競合反応、また高温相相互間における転移などが存在する兆候は全く認められなかった。(ロ) 液晶相と高温相との相互関連性に関しては、光学的振動軸Z軸に着目し、凝固前後における変化について検討したが、凝固前後においてその変化はほとんど認められなかった。このことは液晶相における分子配向が高温相中へほとんど凍結された形でうけつがれていることを示している。

以上の結果と熱分析結果とを検討し、P. A. A.の相関係図は表 I で表わされることが明らかになった。

表 I P. A. A. の相関係図



注：Lは低温相を、また矢印は反応の向きを示す。

第4章は高温相の屈折率と結晶構造について検討したものである。この章の目的は、前章において得られた高温相の識別法に基づき、各相間のより定量的な差異を明らかにすることである。このため、二種類の高温相について屈折率測定を実施し、さらにそれぞれの粗大晶を顕微鏡下において成長させ、それぞれについてX線回折実験を行った。

屈折率測定は、屈折率既知の標準物質を各高温相中に分散させ、その際観察されるベッケ線の移動から主屈折率を決定する方法を採用した。本実験で用いた屈折率標準物質は、屈折率差が 0.003 毎に調整され最大屈折率が $1,846$ までの標準屈折率ガラスを、またこれを超える屈折率に

対しては AgCl ($n_D = 2.071$) を用いた。

これとは独立に、坪井の方法を用いて光軸角を測定し、屈折率から計算される値との比較から、得られた屈折率の妥当性について検討を行った。

X線回折実験はH (Ⅱ) 相に対しては円筒状試料 ($\phi = 0.2 \text{ mm}$) を用い、銅対陰極、ニッケルフィルターを使用したワイセンベルグ写真およびモリブデン対陰極、ジルコニウムフィルターを使用したプリセッション写真を撮影し、格子定数、晶系を決定した。H (Ⅰ) 相に対しては、顕微鏡下でセル内に選択優先成長させた平板状試料 ($d \sim 2 \text{ } \mu\text{m}$) を用いたプリセッション写真を撮影したが試料からの回折強度を上昇させるためH (Ⅱ) 相とは異なり、銅対陰極による強力X線源を使用し、0層から第2層までの写真より格子定数、晶系を決定した。

熱分析結果、顕微鏡観察結果およびX線回折結果を比較すると、三者とも互いに良い対応を示し、本研究において採用した高温相の分類法、識別法が従来の報告に比較して、合理性を有していることが判明した。

表Ⅱに、本研究で得られたP. A. A. 高温相についての各特性値を示す。

表Ⅱ H (Ⅰ) 相とH (Ⅱ) 相における各特性値

	H (Ⅰ) 相	H (Ⅱ) 相
屈 折 率	$\omega = 1.543 \pm 0.002$ $\epsilon = 1.890 \pm 0.006$	$\alpha = 1.568 \pm 0.002$ $\beta = 1.580 \pm 0.002$ $\gamma = 2.106 \pm 0.006$
融 解 点	104.6 °C	104.9 °C
晶 系	三 方 晶	単 斜 晶
格 子 定 数 (at 85 °C)	$a = 26.38 \pm 0.03 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$ $c = 20.31 \pm 0.03 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$ $c/a = 0.77$	$a = 10.45 \pm 0.02 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$ $b = 4.36 \pm 0.01 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$ $c = 14.86 \pm 0.02 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$ $\beta = 106.5$

第5章は総括である。

審 査 結 果 の 要 旨

ネマチック液晶状態をとる典型的な物質として、パラ アゾキシ アニソール（以下P. A. A. と略記する）は広く研究されてきている。しかし、室温で安定な固相（以下 低温相と呼ぶ）とは異なる別個の固相（以下 高温相と呼ぶ）が、液晶状態からの冷却過程において観察されることが報告されておりながら、定量的な識別手段に欠け、多くの不一致と混乱を残したままの状況にあった。本論文は、熱分析、偏光顕微鏡観察、屈折率測定およびX線回折実験を用いて、各相を明瞭に識別し、相互の相関係を明らかにしたもので、全編5章よりなる。

第1章は緒論であり、従来の研究を概括し、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では試料作成ならびに高温相の安定保持について検討している。低温相と高温相とを熱分析によって識別できることを確かめた後、高温相を長時間安定に保持する上に有効な諸因子の解明に努めたもので、エタノール溶媒よりの再結晶を繰り返して試料純度を向上させることにより、また、高温相をその融点直下に長時間保持することにより、高温相より低温相への転移の起る温度が低下することを明らかにしている。高温相の安定保持条件を明確にしたこれらの知見は、特定の相についての各種の測定を可能にしたもので、以下の章における展開の基礎を与える重要な成果であった。さらに、熱分析実験を通じ、従来報告されている相関係には修正すべき点の多いことを指摘している。

第3章は、P. A. A. 高温相の偏光像観察について述べたもので、まず、液晶相について複屈折率を測定し、光学的に一軸性の物質の屈折率曲面を考慮して、ガラス基板に対する分子配向を判定している。ついで、液晶相より成長させた高温相の粗大結晶について、自在回転ステージを用いて偏光像を観察し、高温相には光学的に一軸性の特徴を有するH（Ⅰ）相と、二軸性の特徴を有するH（Ⅱ）相の二種類が存在し、その存在比は液晶相における分子配向に強く影響されていることを明らかにしている。H（Ⅰ）相とH（Ⅱ）相は非常に近接した融点を有し、両者の間に相互転移の起る兆候は全く認められないことを指摘し、それらの知見に基づいて修正した相関係図を提案している。

第4章では、上記の二種類の高温相について屈折率および格子定数を決定し、各相関の差異をその特性数値をもって規定している。すなわち、屈折率既知の標準物質を高温相中に分散させ、偏光像中のベッケ線の移動から主屈折率を決定し、また、高温相粗大結晶についてのプレセッション写真あるいはワイセンベルグ写真より、晶系および格子定数を決定し、明瞭な識別方法を与えている。

第5章は総括である。

以上要するに、本論文は、従来不明な点の多かったP. A. A. の固相高温相について、その特性数値を示して、二種類の異なった相の存在することを明らかにし、液晶相および低温相をふくめてのP. A. A. の相関係について新しい知見を加えたもので、材料科学ならびに金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。